

**Universidade de São Paulo**  
**Instituto de Física de São Carlos**

*Felipe Donizete Picoli*

# Interação RKKY em compostos a base de íons de Cério

São Carlos  
2020



*Felipe Donizete Picoli*

# Interação RKKY em compostos a base de íons de Cério

*Trabalho de Conclusão de Curso* apresentado ao Programa de Graduação no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, como requisito para a obtenção do título de *Bacharel em Física Computacional*.

São Carlos  
2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

---

---

Picoli, Felipe Donizete

**Interação RKKY em compostos a base de íons de Cério/** Felipe Donizete Picoli;

Orientador: Valter Luiz Líbero - São Carlos, 2020 - 25p.

Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade de São Paulo – USP

Instituto de Física de São Carlos, 2020.

1. Formalismo de Coqblin-Schrieffer. 2. Interação RKKY. 3. Cério. I. Interação RKKY em compostos a base de íons de Cério. II. Valter Luiz Líbero, orientador.

---

---

## Resumo

Obtivemos a energia de interação efetiva entre duas impurezas iônicas em um mar de elétrons. As impurezas são representadas por orbitais localizados  $4f^1$ , que se hibridizam com uma banda de condução metálica simétrica. Foi utilizado o formalismo de Coqblin-Schrieffer,<sup>1</sup> porém não restrito ao limite assintótico de íons muito afastados entre si, como usual na literatura,<sup>1-3</sup> mas sim válido para quaisquer separações iônicas. Também reestabelecemos a simetria de troca do sistema para íons idênticos e recuperamos a hermiticidade do Hamiltoniano efetivo ausente no procedimento original de Coqblin-Schrieffer.<sup>1</sup> Essas correções impactam significativamente nas contribuições de cada componente do momento angular  $j = 5/2$  para a energia efetiva de interação e conseqüentemente no ordenamento ferromagnético ou anti-ferromagnético dos momentos localizados. Nossos resultados mostram que todas as componentes exibem oscilação de Friedel, mesmo no limite assintótico, e não apenas aquelas com  $m_j = \pm 1/2$  como apregoado na literatura.

Palavra-chave: Formalismo de Coqblin-Schrieffer. Interação RKKY. Cério.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>4</b>
1.1	Modelo de Anderson e a Transformação de Schrieffer-Wolff . . . . .	5
1.2	A Interação RKKY . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Procedimento de Coqblin-Schrieffer</b>	<b>9</b>
2.1	Hamiltoniano de Interação de Troca . . . . .	9
2.2	Interação RKKY entre duas impurezas . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Resultados</b>	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>21</b>
	<b>Referências</b>	<b>22</b>
	<b>Apêndice A: Os coeficientes <math>C_l^m</math> e <math>B_{lm}</math></b>	<b>24</b>
	<b>Apêndice B: As Integrais <math>I_{l,l'}(k_F R)</math></b>	<b>25</b>

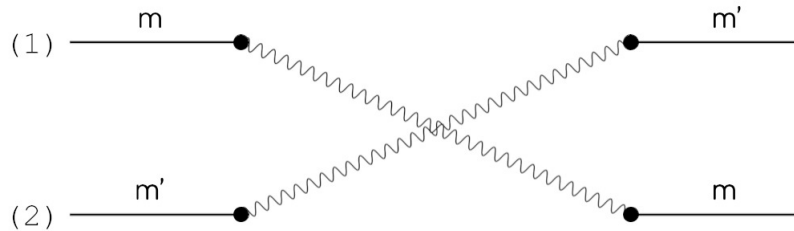




# 1 Introdução

O magnetismo de materiais contendo momentos magnéticos localizados, como por exemplo, em CeSb e CeBi, ou compostos semicondutores como CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> e CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>, são de grande interesse e de longa data vem sendo abordado por diferentes modelos teóricos. Anisotropias, temperaturas críticas anômalas e outras propriedades são atribuídas às interações entre momentos localizados, cuja origem vem da superposição destes com estados itinerantes de elétrons em banda de condução. Nosso objetivo é abordar o particular mecanismo de interação ilustrado na Figura (1) abaixo. Nele, um elétron localizado (linha cheia) no íon (1) passa para a banda de condução (linha sinuosa), por meio da hibridização (●), e em seguida passa para o estado localizado no íon (2). Ação semelhante ocorre na passagem de um elétron localizado em (2) para o íon (1). Isso resulta numa interação indireta entre os dois íons, denominada RKKY, considerada um importante mecanismo, junto com efeitos de campo cristalino, na explicação do magnetismo da matéria. Essa foi a sugestão de Siemann e Cooper em 1979,<sup>2</sup> que utilizaram o formalismo de Coqblin e Schrieffer (CS),<sup>1</sup> o qual leva em conta não apenas graus de liberdade de spin, mas orbitais, especificamente orbitais  $4f^1$ , e portanto momentos angulares  $j = 5/2$  ou  $7/2$ . Uma característica que se perpetuou após esses trabalhos pioneiros é a de considerar o limite assintótico de íons muito afastados entre si, o que simplifica consideravelmente o cálculo de certas integrais envolvendo funções de Bessel esféricas. Em particular, isso levou à conclusão que apenas os estados com componente de momento angular  $\pm 1/2$  contribuem para a energia efetiva de interação RKKY.<sup>2,3</sup> Utilizando integrações no plano complexo e códigos de manipulação simbólica, fomos capazes de resolver exatamente e de forma analítica essas integrais, e portanto quantificar a contribuição de cada componente de momento angular à interação efetiva, para qualquer separação iônica. No curso dessa análise descobrimos que a formulação original de CS não é invariante pela troca das posições dos dois íons, mesmo quando idênticos. Nossa formulação contempla essa simetria. Seguimos de perto os procedimentos de Coqblin-Schrieffer, que considera como ponto de partida o Modelo de Anderson para uma impureza magnética embebida em uma banda de condução. Por meio de uma transformação de Schrieffer-Wolff, introduz o Hamiltoniano Kondo para uma impureza de spin-1/2. Após transcrever esse Hamiltoniano para um sistema com graus de liberdade orbital, define-

se um acoplamento efetivo entre impurezas adjacentes. Isso irá determinar a energia de interação como função da separação e das componentes individuais de momento angular de cada impureza.



**Figura 1:** Processo analisado neste trabalho em que elétrons localizados (linhas contínuas) em íons adjacentes passam para a banda de condução (linhas sinuosas) e vice-versa, gerando um acoplamento efetivo entre os íons. As componentes  $z$  do momento angular total dos íons,  $m$  e  $m'$ , são trocadas no processo. Fonte: Elaborada pelo autor.

## 1.1 Modelo de Anderson e a Transformação de Schrieffer-Wolff

Nosso interesse é estudar sistemas com impurezas magnéticas interagindo com elétrons itinerantes e construir um Hamiltoniano efetivo de interação entre pares de impurezas. O Hamiltoniano do sistema terá três contribuições:  $H = H_{banho} + H_{imp} + H_{imp+banho}$ . No modelo proposto por P. W. Anderson em 1961,<sup>4</sup> tem-se

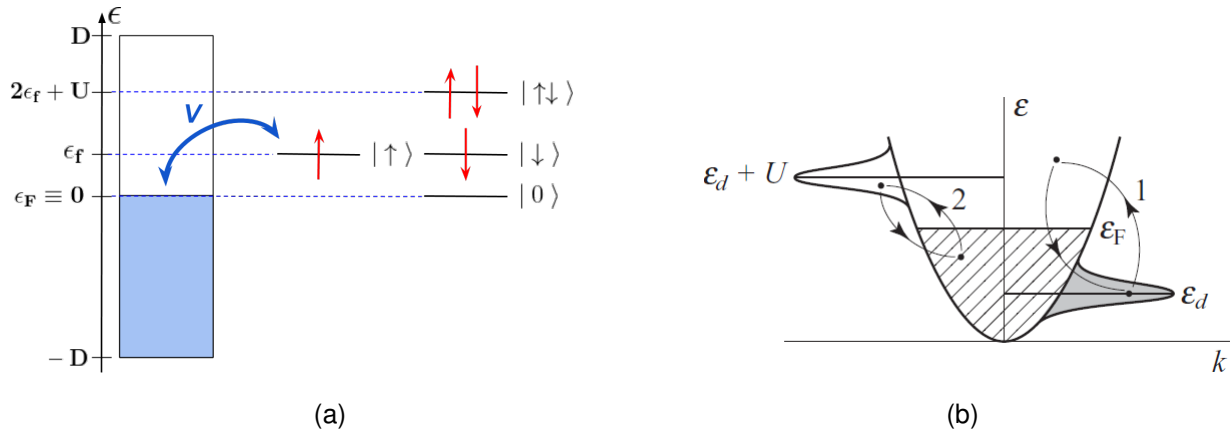
$$H_{banho} = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} , \quad (1)$$

$$H_{imp} = \sum_{\sigma} \epsilon_f f_{\sigma}^\dagger f_{\sigma} + U f_{\uparrow}^\dagger f_{\uparrow} f_{\downarrow}^\dagger f_{\downarrow} , \quad (2)$$

$$H_{imp+banho} = \sum_{\vec{k}\sigma} V_{\vec{k}} (c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{\sigma} + f_{\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}) ; \quad (3)$$

sendo que o termo  $H_{banho}$  descreve uma banda de condução não magnética, onde  $\epsilon_{\vec{k}}$  é a energia cinética de um elétron com vetor de onda  $\vec{k}$ . O termo  $H_{imp}$  é composto da energia do estado localizado  $\epsilon_f$  e da energia  $U$  relacionada à dupla ocupação desse estado, sendo que  $U$  é da ordem de  $6eV$  para orbitais tipo  $4f$ .<sup>3</sup> O termo  $H_{imp+banho}$  descreve a hibridização entre a banda de condução e os estados localizados, maior responsável pelo acoplamento efetivo entre impurezas adjacentes. A Figura (2) esquematiza o Modelo de Anderson.

Em paralelo aos primeiros desenvolvimentos obtidos através do Modelo de Ander-



**Figura 2:** (a): Modelo de Anderson em que uma banda de condução de largura  $2D$  semi preenchida interage com um estado localizado via um termo de hibridização  $V$ . O estado localizado pode ter ocupação nula, cuja energia é próxima a de Fermi, ocupação única, com energia  $\epsilon_f$ , ou dupla ocupação, com energia  $2\epsilon_f + U$ . Fonte: Elaborada pelo autor. (b): Processos de transferência eletrônica que contribuem para o Efeito Kondo. Fonte: KHOMSKII<sup>5</sup>.

son, Jun Kondo, em 1964, conseguiu elucidar o chamado Efeito Kondo, observado pela primeira vez na década de 1930, que consiste num mínimo na resistividade elétrica de ligas metálicas não magnéticas, como de *Cu* ou *Au*, contendo impurezas magnéticas, como *Fe* ou *Mn*.<sup>6</sup> Kondo constatou que esse mínimo era consequência direta da formação de uma nuvem eletrônica ao redor do íon magnético em configuração anti-ferromagnética. O Hamiltoniano que descreve essa interação é conhecido como Hamiltoniano Kondo:

$$H_K = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} - J \vec{s} \cdot \vec{S} , \quad (4)$$

onde  $J < 0$  (comportamento anti-ferromagnético) é a integral de troca (exchange),  $\vec{s}$  é a densidade de spin dos elétrons de condução na posição do spin da impureza  $\vec{S}$ .

Em 1966, J. R. Schrieffer e P. A. Wolff<sup>7</sup> propuseram uma importante transformação sobre o Hamiltoniano de Anderson que elimina em primeira ordem em  $V$  o termo não diagonal  $H_{imp+banho}$ . O Hamiltoniano transformado passou a ser escrito como

$$H_T = e^{-S} H e^S \implies H_T = H_0 + \frac{1}{2} [S, H_V] + \mathcal{O}(V^2) , \quad (5)$$

onde  $H_V = H_{imp+banho}$ ,  $H_0 = H_{imp} + H_{banho}$  e  $S$  é o gerador da Transformação de Schrieffer-Wolff, o qual é obtido da relação  $[S, H_0] = -H_V$ . O cálculo de  $S$  é motivo de atenção ainda

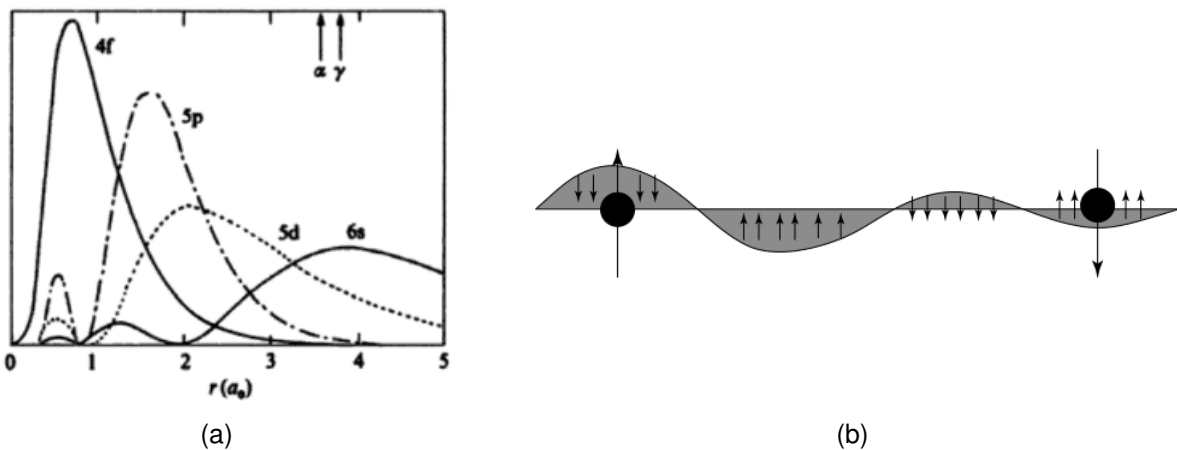
hoje, como pode ser visto em Ref. (8) e (9), mas em geral é expresso como

$$S = \sum_{\vec{k}, \sigma} \left( \frac{V_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_f - U} f_{-\sigma}^\dagger f_{-\sigma} + \frac{V_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_f} (1 - f_{-\sigma}^\dagger f_{-\sigma}) \right) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_\sigma + h.c. \quad (6)$$

Utilizando essa expressão em (5), no limite de  $U$  muito grande, aparece, entre outros termos, o Hamiltoniano Kondo dado em (4). Ambas as transições exemplificadas na Figura (2b) contribuem para a interação, contudo a dupla ocupação (transição 2) requer uma energia  $U$  para ocorrer, a qual é muito grande,<sup>3,5</sup> logo o termo Kondo prevalece.<sup>7</sup>

## 1.2 A Interação RKKY

A discussão da seção anterior é mais apropriada para estados tipo  $f$ , mais localizados que os de tipo  $d$ , portanto com valores de hibridização moderados. Se aplica, então, a compostos a base de Cério, um lantanídeo com configuração eletrônica  $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$ . Seus orbitais  $5d$  e  $6s$  são formadores de banda de condução, e podem se hibridizar com o orbital  $4f$ , sendo a interação  $5d - 4f$  mais intensa que a interação  $6s - 4f$ .<sup>10</sup> Como pode ser visto na Figura (3a), o orbital  $4f$ , o qual é responsável pelo magnetismo, é muito localizado, tendo seu pico de densidade a pouco menos de um raio de Bohr do núcleo. Portanto, tal estado pode ser considerado como o de um íon livre.<sup>11</sup>



**Figura 3:** (a): Densidade de probabilidade das funções de onda do Cério, configuração  $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$ . Podemos notar o quão localizado é o nível  $4f$  quando comparado aos demais. Fonte: HEWSON<sup>11</sup>. (b): Polarização dos spins dos elétrons de condução ao redor de uma impureza magnética, induzindo uma interação, chamada de RKKY, entre dois momentos localizados adjacentes. Fonte: COLEMAN<sup>12</sup>.

---

Sendo esses orbitais  $f$  tão localizados, eles não interagem diretamente entre si num composto, mas podem interagir através de um mecanismo de troca, conhecido por interação RKKY, proposto inicialmente por M. A. Ruderman e C. Kittel em 1954<sup>13</sup> no contexto da interação entre spins nucleares mediada por elétrons de condução, em seguida estendida por T. Kasuya<sup>14</sup> e Kei Yosida.<sup>15</sup> Nessa interação, elétrons, ao interagirem com um dos estados localizados por meio da hibridização  $V$ , se polarizam, como no Efeito Kondo, de forma anti-ferromagnética nas proximidades do íon; tal polarização oscila de forma amortecida com a distância do íon polarizador (oscilação de Friedel).<sup>5,6,13</sup> Outro íon nas proximidades do primeiro será capaz de sentir essa polarização, assim gerando um acoplamento efetivo entre ambos, o qual é de quarta ordem na hibridização.

## 2 Procedimento de Coqblin-Schrieffer

B. Coqblin e J. R. Schrieffer desenvolveram um formalismo que leva em conta graus de liberdade orbitais e de spin da impureza, portanto capaz de tratar o caso de orbitais  $f$ . Eles partem do Hamiltoniano de Anderson com operadores escritos em termos das componentes  $z$  dos momentos angulares  $l = 3$  (nível  $f$ ) e de spin  $1/2$ . Seguiremos aqui um caminho alternativo, mais curto, para alcançar o mesmo resultado. Como vimos na seção anterior, a Transformação de Schrieffer-Wolf aplicada ao Hamiltoniano de Anderson resulta no Hamiltoniano Kondo. Partiremos desse Hamiltoniano e de forma conveniente vamos reescrevê-lo em termos de operadores de momento angular.

### 2.1 Hamiltoniano de Interação de Troca

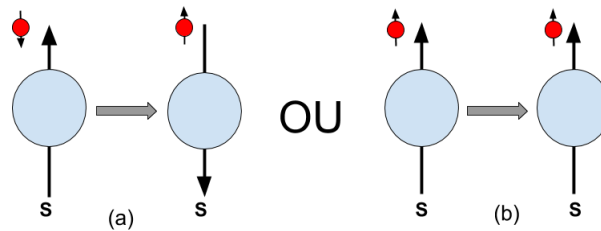
Para os casos de spin  $1/2$ , os operadores  $\vec{s}$  e  $\vec{S}$  do Hamiltoniano Kondo, Eq. (4), podem ser expressos em termos dos operadores fermiônicos  $f_\mu$  e  $c_{\vec{k}\mu}$ :

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \sum_{\nu\mu} f_\mu^\dagger \vec{\sigma}_{\mu\nu} f_\nu \quad \text{e} \quad \vec{s} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\vec{q}\nu\mu} c_{\vec{k}\mu}^\dagger \vec{\sigma}_{\mu\nu} c_{\vec{q}\nu} , \quad (7)$$

sendo  $\vec{\sigma}$  as matrizes de Pauli. Desta forma, calculando o produto em (4), encontramos

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} - J \sum_{\vec{k},\vec{q},\sigma,\sigma'} c_{\vec{k}\sigma'}^\dagger c_{\vec{q}\sigma} \left( f_\sigma^\dagger f_{\sigma'} - \frac{\delta_{\sigma\sigma'}}{2} \sum_{\sigma''} f_{\sigma''}^\dagger f_{\sigma''} \right) . \quad (8)$$

A dinâmica contida nesse Hamiltoniano é ilustrada na Fig. (4).



**Figura 4:** Interação descrita pelo Hamiltoniano (8) quando (a) há troca de componentes de spin entre o momento localizado (em azul) e o elétron de condução (em vermelho) e (b) quando não há troca de componentes. Termos diretos, como  $(c_{\vec{k}\uparrow}^\dagger c_{\vec{q}\uparrow} + c_{\vec{k}\downarrow}^\dagger c_{\vec{q}\downarrow})(f_\uparrow^\dagger f_\uparrow + f_\downarrow^\dagger f_\downarrow)$ , não compõem o Hamiltoniano Kondo. Fonte: Elaborada pelo autor.

Queremos transcrever a Eq. (8) para o nosso problema, que envolve elétrons de condução com spin 1/2 e elétrons localizados com momento angular  $j$ , podendo ser  $j = 5/2$  ou  $7/2$ , resultado da soma de momento angular orbital  $l = 3$  (orbital  $f$ ) com spin 1/2. O multipletto  $j = 7/2$  é desconsiderado na análise por ter energia maior que o primeiro por aproximadamente 0.30 eV.<sup>3</sup> Procedemos em duas etapas, primeiro trocando  $\sigma = \pm 1/2$  por  $|m| \leq 5/2$ . Porém,  $[J_z, \vec{p}] = [L_z, \vec{p}] \neq 0$  o que não permite conhecer a componente  $z$  do momento angular total,  $m$ , e o vetor momento linear do elétron de condução,  $\vec{k}$ , simultaneamente,<sup>16</sup> e portanto, usar ambos os índices na soma em (8). Mas sabemos que  $[J^2, p^2] = [J_z, p^2] = 0$ , o que nos permite conhecer simultaneamente  $j$ ,  $m$  e  $k$ . Então, a transcrição da Eq. (8) fica (note que é o módulo de  $\vec{k}$  que aparece nos operadores)

$$H = \sum_{km} \epsilon_k c_{km}^\dagger c_{km} - J \sum_{k,q,m,m'} c_{km'}^\dagger c_{qm} \left( f_m^\dagger f_{m'} - \frac{\delta_{m,m'}}{2j+1} \sum_{m''=-j}^j f_{m''}^\dagger f_{m''} \right), \quad (9)$$

sendo o fator  $2j + 1$  resultado do fato do Hamiltoniano acima não descrever interações diretas, o que leva ao traço do mesmo ser nulo (ver legenda da Fig. (4)).

Na segunda etapa da transcrição, escrevemos os operadores de condução  $c_{k,m}$  e  $c_{k,m}^\dagger$  de volta na base de ondas planas, usando a relação  $c_{k,m}^\dagger = \sum_{\vec{k}\sigma} \langle \vec{k}\sigma | km \rangle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$ :<sup>1,16</sup>

$$H = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon_{\vec{k}} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} - \sum_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma' mm'} \mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}^{m,m'} c_{\vec{q}\sigma'}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \mathcal{O}^{m,m'}, \quad (10)$$

onde

$$\mathcal{O}^{mm'} = \left( f_m^\dagger f_{m'} - \frac{\delta_{m,m'}}{2j+1} \sum_{m''=-j}^j f_{m''}^\dagger f_{m''} \right). \quad (11)$$

e

$$\mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}^{m,m'} = J \langle \vec{k}\sigma | km \rangle \langle qm' | \vec{q}\sigma' \rangle. \quad (12)$$

Para explicitar a dependência angular desse termo de interação, vamos escrever o estado de onda plana  $|\vec{k}\sigma\rangle$  na base das ondas parciais  $|k, l, m_l, \sigma\rangle$ , onde  $m_l$  é a componente  $z$  do momento angular orbital,  $|m_l| \leq l$ , e  $\sigma$  é a componente  $z$  do spin do elétron de condução.

Portanto o estado  $|\vec{k}\sigma\rangle$  escrito em termos de  $|k, l, m_l, \sigma\rangle$  é

$$|\vec{k}\sigma\rangle = \sqrt{4\pi} \sum_{l, m_l} i^l \mathcal{Y}_{l, m_l}^*(\hat{k}) |k, l, m_l, \sigma\rangle, \quad (13)$$

onde  $\mathcal{Y}_{l, m_l}(\hat{k})$  é a função Harmônico Esférico.<sup>1</sup> No caso do orbital  $4f^1$  os coeficientes de Clebsch-Gordan para a escrita de  $|km\rangle$  na base de  $|k, l, m_l, \sigma\rangle$  são  $\alpha_m = \sqrt{(7+2m)/14}$  e  $\beta_m = \sqrt{(7-2m)/14}$ , onde  $m$  é a componente  $z$  do momentum angular total,  $|m| \leq j$ . Portanto, obtemos

$$|km\rangle = \alpha_m |k, 3, m+1/2, -1/2\rangle + \beta_m |k, 3, m-1/2, +1/2\rangle. \quad (14)$$

Levando ambas as relações acima em (12) temos

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q}, \sigma\sigma'}^{m, m'} = 4\pi J & (\alpha_{m'} \mathcal{Y}_{3, m'+1/2}(\hat{q}) \delta_{\sigma', -1/2} + \beta_{m'} \mathcal{Y}_{3, m'-1/2}(\hat{q}) \delta_{\sigma', 1/2}) \cdot \\ & \cdot (\alpha_m \mathcal{Y}_{3, m+1/2}^*(\hat{k}) \delta_{\sigma, -1/2} + \beta_m \mathcal{Y}_{3, m-1/2}^*(\hat{k}) \delta_{\sigma, 1/2}). \end{aligned} \quad (15)$$

As Eq. (10), (11) e (15) concordam exatamente com as de Coqblin-Schrieffer.<sup>1</sup> No entanto, esses autores não obedeceram a seguinte propriedade:

$$\left( \mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q}, \sigma\sigma'}^{m, m'} \right)^* = \mathcal{J}_{\vec{q}\vec{k}, \sigma'\sigma}^{m', m} \neq \mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q}, \sigma\sigma'}^{m', m}, \quad (16)$$

o que acarretou a falta de simetria por intercâmbio dos íons e a não hermiticidade do Hamiltoniano efetivo obtido por eles. A Ref. (3) menciona brevemente a falta da hermiticidade e simplesmente simetriza o Hamiltoniano<sup>a</sup>. Nosso procedimento a seguir, no entanto, é naturalmente livre dessas falhas.

## 2.2 Interação RKKY entre duas impurezas

Até agora tratamos o problema em que existe apenas uma impureza "mergulhada" em um mar de elétrons de condução e cuja Física é dada pelo Hamiltoniano (10). Contudo, queremos calcular como duas impurezas interagem entre si por meio da polarização dos spins

<sup>a</sup>Descobrimos essa referência há poucos dias do término desta monografia.



dos elétrons de condução, a interação RKKY. Para isso devemos acrescentar na equação (10) a segunda impureza fazendo a substituição dos operadores de condução  $c_{\vec{k}\sigma}$ , que destroem elétrons na origem, por  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_n} c_{\vec{k}\sigma}$ , que destroem elétrons na posição  $\vec{R}_n$ . Desta forma, o segundo termo do Hamiltoniano em (10) fica

$$H_{int} \equiv - \sum_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'} \sum_{mm'} \sum_{n=1}^2 \mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}^{m,m'} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}_n} c_{\vec{q}\sigma'}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \mathcal{O}_n^{m,m'} . \quad (17)$$

Como estamos interessados apenas na interação efetiva entre duas impurezas, tomamos o traço parcial do operador acima com relação aos elétrons de condução. Isso define o Hamiltoniano

$$H_{12} = \sum_{\vec{k},\sigma} \langle\langle \vec{k}\sigma | H_{int} | \vec{k}\sigma \rangle\rangle g_{\vec{k}} , \quad (18)$$

onde a função de Fermi  $g_{\vec{k}}$  expressa que a soma é sobre estados ocupados.  $|\vec{k}\sigma\rangle\rangle$  é um estado de onda plana que leva em conta a interação  $H_{int}$ . Por teoria de perturbação de primeira ordem nos estados de ondas planas, temos

$$|\vec{k}\sigma\rangle\rangle = |\vec{k}\sigma\rangle + \sum_{\vec{q},\sigma} \frac{\langle\vec{q}\sigma | H_{int} | \vec{k}\sigma\rangle}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}}} (1 - g_{\vec{q}}) |\vec{q}\sigma\rangle , \quad (19)$$

que substituindo em (18) resulta em:<sup>1</sup>

$$H_{12} = \sum_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'} \frac{\langle\vec{k}\sigma | H_{int} | \vec{q}\sigma'\rangle \langle\vec{q}\sigma' | H_{int} | \vec{k}\sigma\rangle}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}}} g_{\vec{k}} (1 - g_{\vec{q}}) . \quad (20)$$

Utilizando (17) calculamos os elementos de matriz presentes em  $H_{12}$ :

$$\langle\vec{k}\sigma | H_{int} | \vec{q}\sigma'\rangle = \sum_{MM'n} \mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}^{M,M'} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}_n} \mathcal{O}_n^{M,M'} ; \quad (21)$$

$$\langle\vec{q}\sigma' | H_{int} | \vec{k}\sigma\rangle = \sum_{mm'n} \mathcal{J}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma}^{m,m'} e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}_n} \mathcal{O}_n^{m',m} . \quad (22)$$

Efetuada a soma sobre  $n$  encontramos

$$H_{12} = \sum_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'} \sum_{MM',mm'} \frac{g_{\vec{k}}(1-g_{\vec{q}})}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}}} \mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}^{m,m'} \mathcal{J}_{\vec{q}\vec{k}\sigma'\sigma}^{M,M'} (\mathcal{O}_1^{M,M'} \mathcal{O}_1^{m,m'} + \mathcal{O}_2^{M,M'} \mathcal{O}_2^{m,m'} + e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}} \mathcal{O}_1^{M,M'} \mathcal{O}_2^{m,m'} + e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}} \mathcal{O}_1^{m,m'} \mathcal{O}_2^{M,M'}) , \quad (23)$$

onde  $\vec{R} \equiv \vec{R}_2 - \vec{R}_1$ . Esse Hamiltoniano exhibe a simetria  $H_{12}(-\vec{R}) = H_{12}(\vec{R})$  graças à propriedade  $(\mathcal{O}_n^{m,m'})^\dagger = \mathcal{O}_n^{m',m}$ , o que leva a  $H_{12}^\dagger = H_{12}$  como deveria ser. No trabalho pioneiro de Coqblin-Schrieffer essa simetria não é satisfeita e nem o Hamiltoniano é hermitiano! Essas falhas, no entanto, são de muito pouca relevância no limite assintótico  $k_F R \rightarrow \infty$  tratado por eles, e em trabalhos subsequentes até onde conhecemos.

No Hamiltoniano  $H_{12}$  temos todas as trocas de  $m$  e  $m'$  possíveis, inclusive aquelas descorrelacionadas entre as impurezas. Contudo, estamos interessados em uma forma específica, aquela mostrada na Fig. (1), onde as impurezas trocam entre si suas componentes  $z$  do momento angular total. Precisamos, portanto, extrair de (23) o termo do Hamiltoniano que descreve esse processo de interesse levando em conta a conservação do momento angular total, garantida pelo fato da banda de condução ser simétrica ao redor do eixo de quantização.<sup>3,17</sup> Através de mudanças convenientes nos índices da soma em Eq. (23), ficamos com o seguinte Hamiltoniano efetivo:

$$H_{ef} = \sum_{m,m'} A_{m'm} \mathcal{O}_1^{m',m} \mathcal{O}_2^{m,m'} , \quad (24)$$

com

$$A_{m'm}(\vec{R}) = \sum_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'} \frac{g_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}}} \left[ \left| \mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}^{m,m'} \right|^2 e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}} + \left| \mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q}\sigma\sigma'}^{m',m} \right|^2 e^{-i(\vec{k}-\vec{q})\cdot\vec{R}} \right] , \quad (25)$$

onde usamos que o termo  $g_{\vec{k}}g_{\vec{q}}/(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}})$  presente em (23) não contribui à soma por ser ímpar pela troca de  $\vec{k}$  por  $\vec{q}$  (e também devido à propriedade expressa em (16)).

$A_{m'm}(\vec{R})$  é a energia de interação (as vezes denominada de amplitude de espalhamento) em função da separação  $\vec{R}$  entre os íons associada à troca  $m'$  para  $m$  no íon em  $\vec{R}_1$  e a correspondente troca de  $m$  para  $m'$  no íon em  $\vec{R}_2$ . Podemos melhorar o formato de (25) expandindo as ondas planas em termos dos Polinômios de Legendre,  $P_l(\cos\theta)$ , e das

Funções de Bessel Esféricas,  $j_l(kr)$ :

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1) j_l(kr) P_l(\cos\theta) . \quad (26)$$

O fator  $i^l$  nessa expressão foi esquecido por Coqblin e Schrieffer em,<sup>1</sup> o que levou a erros na energia final. Tal falha foi detectada e reparada por Siemann e Cooper em 1980.<sup>2</sup> Desta forma, a Eq. (25) fica

$$A_{m,m'}(\vec{R}) = \sum_{l,l'} i^{l+l'} (2l+1)(2l'+1) \sum_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'} \frac{g_{\vec{k}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{q}}} j_l(kR) j_{l'}(qR) \quad (27)$$

$$P_l(\cos(\theta_k)) P_{l'}(\cos(\theta_q)) [ |\mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'}^{m,m'}|^2 + (-1)^{l+l'} |\mathcal{J}_{\vec{k}\vec{q},\sigma\sigma'}^{m',m}|^2 ] .$$

Podemos trocar as somas sobre  $\vec{k}$  e  $\vec{q}$  presentes em (27) por integrais, já que os elétrons estão numa banda de condução de largura aproximada de 10 eV e são da ordem de  $10^{23}$  em número:

$$\sum_{\vec{k}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} . \quad (28)$$

Com isso e usando a relação de dispersão para elétrons livres,  $\epsilon_{\vec{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ , onde  $m^*$  é a massa efetiva dos elétrons de condução, encontramos a expressão final para a energia de interação  $A_{m',m}$ :

$$A_{m',m}(R) = \frac{V^2 m^* J^2}{2\pi^4 \hbar^2 R^4} \sum_{l,l'=0,2,4} (-1)^{\frac{l+l'}{2}} (2l+1)(2l'+1) B_{l,m} B_{l',m'} (I_{l,l'} + I_{l',l}) , \quad (29)$$

onde

$$B_{lm} = \alpha_m^2 C_l^{m+1/2} + \beta_m^2 C_l^{m-1/2} , \quad (30)$$

com

$$C_l^m = \int P_l(\cos\theta) |Y_3^m(\theta, \phi)|^2 d\Omega \quad (31)$$

coeficientes (de Slater), que pela regra de soma de três momentos angulares, são não nulos apenas para  $l = 0, 2, 4$  ou  $6$ .<sup>17,18</sup> No Apêndice A listamos os valores de  $C_l^m$  bem como

resultados para  $B_{l,m}$ . É fácil ver que  $B_{l,-m} = B_{l,m}$ , o que acarreta  $A_{m',m} = A_{|m'|,|m|}$ . O cálculo explícito usando as tabelas do Apêndice A mostra que  $B_{6m}$  são todos nulos, o que justifica os índices de soma em (29) correrem apenas para  $l = 0, 2$  ou  $4$ .

Em (29) foram também definidas as integrais

$$I_{l,l'}(R) = \int_0^{k_F R} x^2 j_l(x) dx \int_0^\infty \frac{x'^2}{x^2 - x'^2} j_{l'}(x') dx' , \quad (32)$$

cujos resultados analíticos se encontram no Apêndice B. No formalismo de Coqblin e Schrieffer,<sup>1</sup> e nos trabalhos que se seguiram,<sup>2,3</sup> somente o limite assintótico  $R \rightarrow \infty$  dessas integrais foram utilizados.

O procedimento de Coqblin-Schrieffer<sup>1</sup> (já corrigido pelo fator  $i^l$ )<sup>2</sup> levou à seguinte expressão para a energia de interação entre os estados localizados:

$$E^{m,m'}(R) = \frac{V^2 m^* J^2}{\pi^4 \hbar^2 R^4} \sum_{l,l'=0,2,4} (-1)^{(l+l')/2} (2l+1)(2l'+1) B_{l,m} B_{l',m'} I_{l,l'} , \quad (33)$$

onde os coeficientes  $B_{l,m}$  e  $I_{l,l'}(R)$  são os mesmos que em (30) e (32). Encontraram ainda o seguinte Hamiltoniano para a interação entre as impurezas (o correspondente do nosso Hamiltoniano em (24)):

$$H'_{ef} = \sum_{m,m'} E^{m,m'}(R) \mathcal{O}_1^{m',m} \mathcal{O}_2^{m,m'} . \quad (34)$$

É fácil observar que a expressão para a energia em (33) carrega uma propriedade que viola o fato dos íons serem idênticos:  $E^{m,m'} \neq E^{m',m}$ . Isso acarreta diretamente na não hermiticidade do Hamiltoniano acima:  $H'_{ef}{}^\dagger \neq H'_{ef}$ . Essa falha vem da não observação da desigualdade mostrada em (16). No entanto, ela é pouco importante no limite assintótico por isso, achamos, nunca chamou atenção dos que nos precederam. Note que a energia de interação  $A_{m,m'}$  é a forma simetrizada de  $E^{m,m'}$ : o aparecimento de  $I_{l,l'} + I_{l',l}$  em (29), ao invés de  $I_{l,l'}$  como em (33), é o que garante a simetria de troca dos íons, a hermiticidade de  $H'_{ef}$ , além de cancelar termos não oscilatórios em  $k_F R$  e assim recuperar a forma típica de interações RKKY, como veremos em detalhe abaixo.

Tomando as funções de Bessel Esféricas no limite assintótico,  $R \rightarrow \infty$ ,

$$j_l(kR) \simeq (-1)^{l/2} \frac{\text{sen}(kR)}{kR}, \quad (35)$$

as integrais em (32) são facilmente resolvidas:

$$I_{l,l'}(R) \simeq \pi k_F^4 (-1)^{(l+l')/2} \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3}. \quad (36)$$

Substituindo em (33), a energia de interação para íons muito separados é, portanto,

$$E_{CS}^{m,m'}(R) = \left( \frac{V^2 m^* J^2 k_F^4}{\pi^3 \hbar^2} \right) G(m, m') \frac{\cos(2k_F R)}{(2k_F R)^3}, \quad R \rightarrow \infty, \quad (37)$$

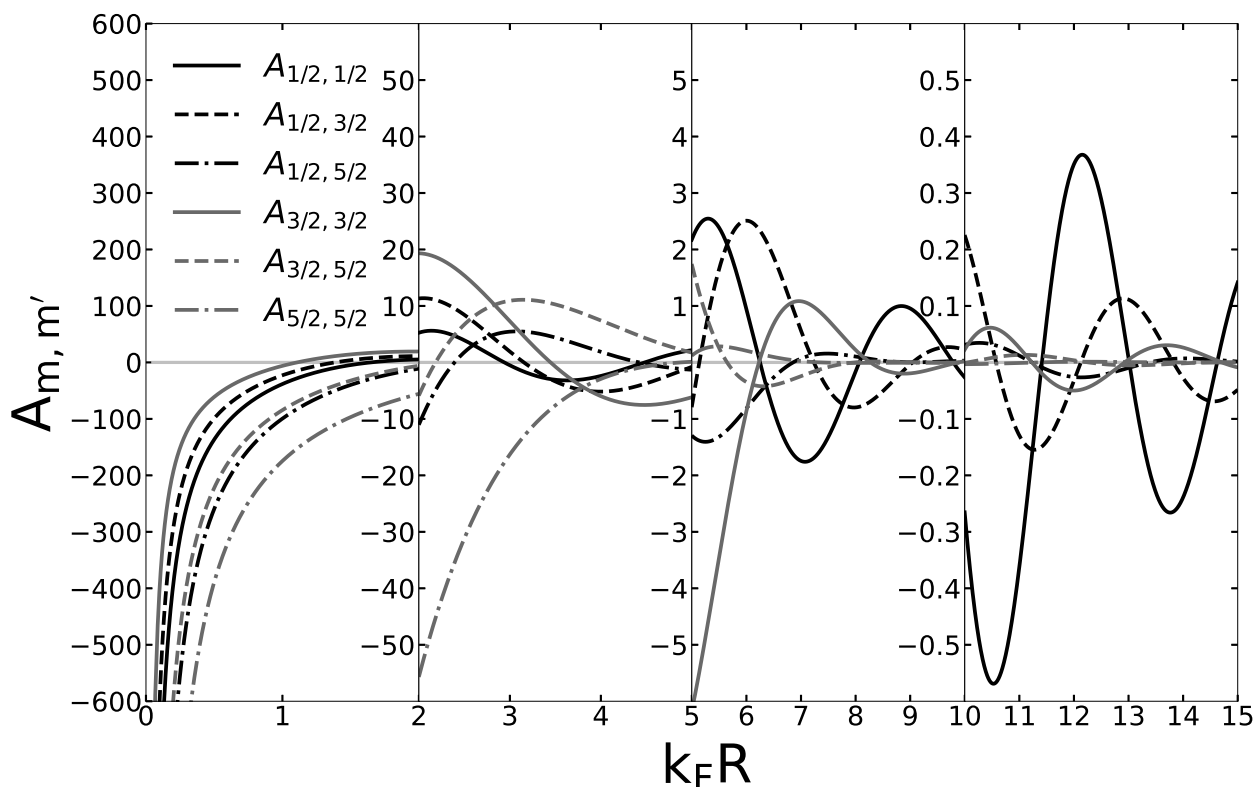
onde

$$G(m, m') = \sum_l (2l+1) B_{lm} \sum_{l'} (2l'+1) B_{l'm'}, \quad (38)$$

cujos únicos valores não nulos são  $G(\pm 1/2, \pm 1/2) = 9$ , isto é, para  $m = \pm 1/2$ , ou seja, estados com  $m_l = 0$ , como pode ser facilmente obtido usando (40). Isso concorda com o cálculo da Ref. (2), que interpreta que nesse limite assintótico apenas os estados com maior densidade de carga eletrônica na linha que une os orbitais localizados devem contribuir, e esses são os estados com  $m_l = 0$ , aqueles com simetria esférica. A expressão (37) mostra o comportamento assintótico  $\cos(2k_F R)/R^3$  da interação RKKY, bem conhecido dos sistemas com impurezas de spin.

### 3 Resultados

As nove integrais definidas em (32) e listadas no Apêndice *B* são a grande dificuldade do cálculo para as energias de interação exatas. Tais integrais envolvem funções não muito triviais, as Funções de Bessel Esféricas, e singularidades no eixo dos reais, o que nos levou a cálculos usando o plano complexo, além de fazer uso de ferramentas computacionais como o *Wolfram* e o *Maple*. O cálculo exato, contudo, permite que calculemos as energias de interação  $A_{m,m'}(R)$  para qualquer separação inter-iônica  $R$ .



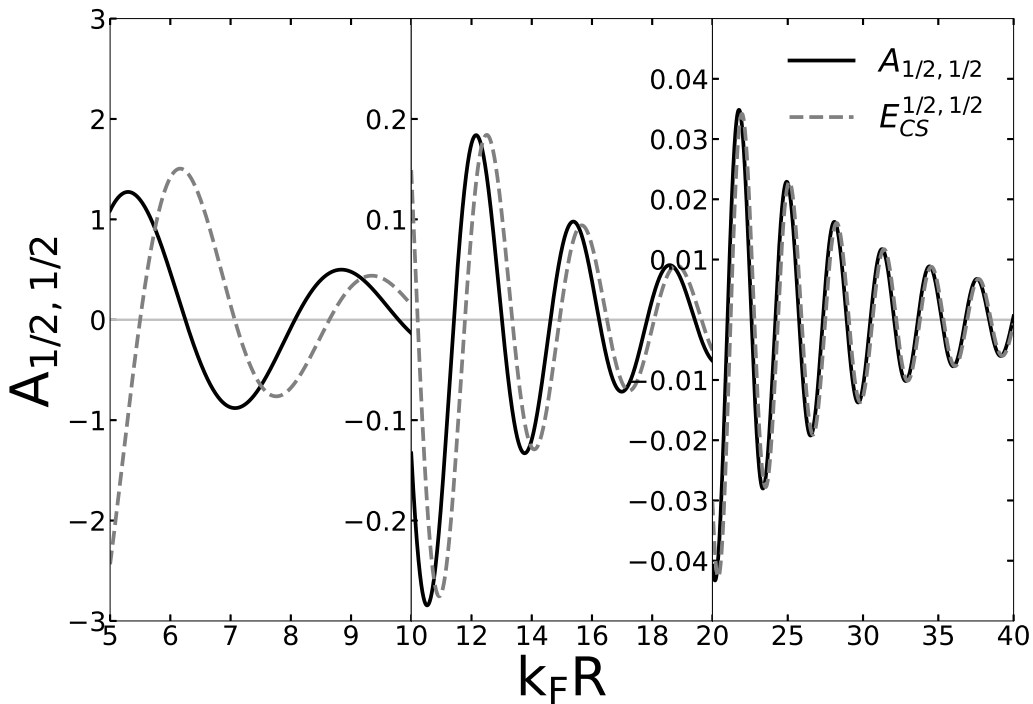
**Figura 5:** Energias de Interação  $A_{m',m}$ , em unidades arbitrárias, para diferentes pares  $m$  e  $m'$ . A escala do eixo vertical foi modificada com a distância para melhor visualizar as mudanças ao longo do intervalo de interesse. As demais componentes são obtidas da relação  $A_{m,m} = A_{m',m} = A_{|m'|,|m|}$ . Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura (5) temos nosso resultado principal, as energias de interação em função da separação entre os íons para diferentes pares  $m$  e  $m'$ . Sinais negativos (positivos) de  $A_{m,m'}$  indicam ordenamento ferromagnético (anti-ferromagnético). Desta forma, podemos observar que o ordenamento oscila em função da separação, o que já era esperado, visto que os íons polarizam os elétrons de condução de forma que as direções dos seus spins

oscilam (oscilação de Friedel) em função da distância aos íons.

Para  $k_F R \leq 1$  o ordenamento é sempre ferromagnético para todos os  $m$  e  $m'$ . Isso porque os elétrons de condução ordenam-se ao redor da impureza de forma anti-ferromagnética, portanto, quando os íons estão muito próximos suas nuvens de elétrons de condução se sobrepõem favorecendo o ordenamento dos estados localizados na mesma direção. Nessa região podemos ainda notar que as componentes  $m = \pm 5/2$  dominam sobre as demais; as menores são as associadas à  $m = \pm 3/2$ .

Na região de  $2 \leq k_F R \leq 5$  os termos oscilatórios ganham força. A energia de interação  $A_{\pm 5/2, \pm 5/2}$  domina sobre as demais até por volta de  $k_F R = 3$ , onde a partir desse ponto vai a zero rapidamente, dado que é a componente que menos favorece o empilhamento de carga sobre o eixo. Para as outras componentes temos um ordenamento anti-ferromagnético na maior parte dessa região.



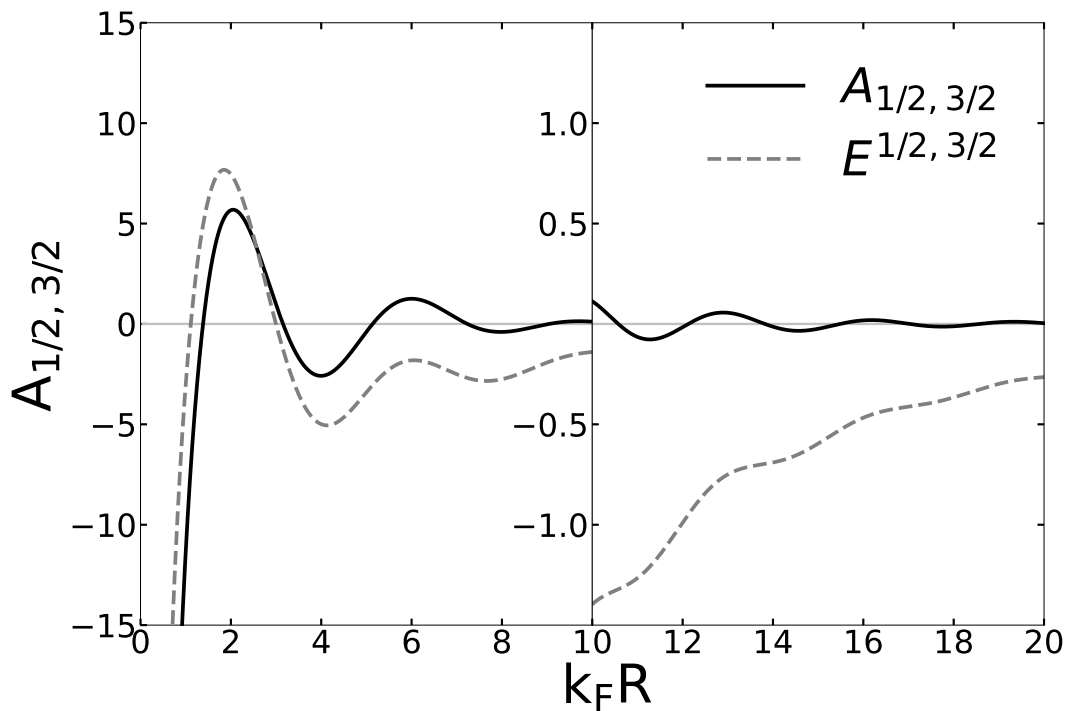
**Figura 6:** Energia de Interação  $A_{1/2, 1/2}$  (linha contínua) e Energia de Interação  $E_{CS}^{1/2, 1/2}$  no limite assintótico (linha tracejada),  $R \rightarrow \infty$ . Podemos observar que o resultado assintótico é compatível, em amplitude e fase, com o resultado exato para valores de  $K_F R > 20$ . Fonte: Elaborada pelo autor.

Em  $5 \leq k_F R \leq 10$  as energias relacionadas à  $m = \pm 5/2$  são muito pequenas, sendo  $A_{\pm 3/2, \pm 3/2}$  dominante para  $5 \leq k_F R \leq 6$  e com um comportamento fortemente ferromagnético. Após esse intervalo, por volta de  $k_F R \simeq 7$ , a componente  $A_{\pm 1/2, \pm 1/2}$  se torna dominante

seguida de perto pelas componentes  $A_{\pm 1/2, \pm 3/2}$ .

Para a região de  $k_F R \geq 10$  ganhamos o limite assintótico já conhecido e calculado em<sup>2</sup> onde a componente  $A_{\pm 1/2, \pm 1/2}$  é a dominante, alternando o ordenamento magnético com a separação iônica. Podemos ainda identificar a presença das componentes  $A_{\pm 1/2, \pm 3/2}$  e  $A_{\pm 3/2, \pm 3/2}$  em ordem de importância, com a segunda tendo uma amplitude de apenas aproximadamente um quarto da componente dominante  $A_{\pm 1/2, \pm 1/2}$ , sendo, portanto, relevante em cálculos mais finos do ordenamento a longas distâncias.

Os valores típicos de  $k_F R$  para os compostos de interesse estão em  $k_F R \geq 10$ , região na qual a componente  $A_{\pm 1/2, \pm 1/2}$  domina sobre as demais, entretanto, a componente  $A_{\pm 1/2, \pm 3/2}$  possui uma amplitude de aproximadamente um quarto da amplitude de  $A_{\pm 1/2, \pm 1/2}$  fazendo-se, assim, importante considerar essa componente em cálculos mais precisos.



**Figura 7:** Energia de interação  $A_{1/2, 3/2}$  exata (linha contínua) onde se vê a típica oscilação RKKY. Já a energia de interação  $E^{1/2, 3/2}$  (linha pontilhada), diferentemente, exibe apenas comportamento ferromagnético no limite assintótico. Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura (6) comparamos o limite assintótico, dado pela Eq. (37), com a solução exata para  $m = m' = \pm 1/2$ . Podemos observar que na região de  $k_F R \leq 10$  ambas as energias discordam tanto em amplitude quanto em fase, portanto, a aproximação em (36) não é muito boa, sendo necessário incluir outros termos nesta equação. Contudo, na região



---

de  $k_F R \geq 10$  as amplitudes começam a se igualar e entrar em fase com o aumento de  $R$ . É nessa região que se encontram os valores típicos de  $k_F R$  e, portanto, a aproximação feita na literatura é boa, mas para uma análise quantitativa mais fina necessita-se, além de outras componentes que não a  $m \pm 1/2$ , de correções relevantes, já que a aproximação somente é satisfatória para  $k_F R \geq 20$ .

Se a componente diagonal  $E^{1/2,1/2}$  no limite assintótico não vai mal, o mesmo não podemos dizer das não diagonais. A Fig. (7) mostra que para  $|m| = 1/2$  e  $|m'| = 3/2$  o resultado exato exibe a oscilação característica da interação RKKY, reflexo da oscilação de Friedel, enquanto  $E^{1/2,3/2}$  comporta-se exclusivamente de forma ferromagnética para além de  $k_F R \approx 3$ . Esse padrão se repete para outras componentes não diagonais.

## 4 Conclusão

Calculamos a energia de interação entre dois íons separados por uma distância  $R$  utilizando o formalismo de Coqblin-Schrieffer,<sup>1</sup> sem se restringir ao limite assintótico,  $R \rightarrow \infty$ . Nosso procedimento preserva a simetria de troca dos íons e a hermiticidade do Hamiltoniano efetivo. A solução exata das integrais em (32) nos possibilitou investigar o ordenamento magnético dos íons em função de sua separação e inferir a contribuição de cada componente de  $j = 5/2$  para a energia. No limite assintótico recuperamos os resultados conhecidos da literatura, que mostram a predominância das componentes diagonais  $m = m' = \pm 1/2$  sobre as demais. Ainda nesse limite, nossa expressão para as componentes não diagonais exibem o comportamento oscilatório típico de interações RKKY, diferentemente do procedimento original de Coqblin-Schrieffer. O próximo passo de interesse é aplicar uma rotação no eixo de quantização que une ambos os íons para uma direção comum no cristal, e assim poder fazer uma análise do ordenamento magnético do composto como um todo.<sup>2,17</sup> A matriz de rotação irá misturar todas as componentes  $A_{m,m'}$ , e por isso o cálculo exato, para qualquer valor de  $k_F R$ , será de grande valia.



## Referências

- 1 COQBLIN, B.; SCHRIEFFER, J. R. Exchange interaction in alloys with cerium impurities. **Physical Review**, v. 185, n. 2, p. 847, 1969.
- 2 SIEMANN, Robert; COOPER, Bernard R. Planar coupling mechanism explaining anomalous magnetic structures in cerium and actinide intermetallics. **Physical Review Letters**, v. 44, n. 15, p. 1015, 1980.
- 3 WILLS, John M.; COOPER, Bernard R. Synthesis of band and model Hamiltonian theory for hybridizing cerium systems. **Physical Review B**, v. 36, n. 7, p. 3809, 1987.
- 4 ANDERSON, Philip Warren. Localized magnetic states in metals. **Physical Review**, v. 124, n. 1, p. 41, 1961.
- 5 KHOMSKII, Daniel I. **Basic aspects of the quantum theory of solids: order and elementary excitations**. Cambridge University Press, 2010.
- 6 KITTEL, Charles. **Introdução a física do estado sólido**. Tradução Ronaldo Sérgio e de Biasi. 8 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2006.
- 7 SCHRIEFFER, John R.; WOLFF, Peter A. Relation between the anderson and kondo hamiltonians. **Physical Review**, v. 149, n. 2, p. 491, 1966.
- 8 HAQ, Rukhsan UI; BHARADWAJ, Sachin Satish. **Schrieffer-Wolff transformation of Anderson models**. arXiv preprint arXiv:1812.07808, 2018.
- 9 BRAVYI, Sergey; DIVINCENZO, David P.; LOSS, Daniel. Schrieffer–Wolff transformation for quantum many-body systems. **Annals of Physics**, v. 326, n. 10, p. 2793-2826, 2011.
- 10 KASUYA, T. Exchange interactions in rare earth compounds. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 192, n. 1-2, p. 11-16, 1993.
- 11 HEWSON, Alexander Cyril. **The Kondo problem to heavy fermions**. Cambridge; Cambridge University Press, 1997.

- 
- 12 COLEMAN, Piers. Heavy fermions: electrons at the edge of magnetism. *In*: KRONMUELLER, H. *et al.* **Handbook of magnetism and advanced magnetic materials**. New York: Wiley, 2007.
- 13 RUDERMAN, Melvin A.; KITTEL, Charles. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. **Physical Review**, v. 96, n. 1, p. 99, 1954.
- 14 KASUYA, Tadao. Electrical resistance of ferromagnetic metals. **Progress of Theoretical Physics**, v. 16, n. 1, p. 58-63, 1956.
- 15 YOSIDA, Kei. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. **Physical Review**, v. 106, n. 5, p. 893, 1957.
- 16 SAKURAI, J. ; NAPOLITANO, J., **Mecânica quântica moderna**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- 17 TINKHAM, Michael. **Group theory and quantum mechanics**. New York: Courier Corporation, 2003.
- 18 SLATER, John C. **Quantum theory of atomic structure**. New York: McGraw-Hill, 1960. v.2.



## Apêndice A: Os coeficientes $C_l^m$ e $B_{lm}$

Os coeficientes  $C_l^m$ , definidos em (31), são as integrais de Slater,<sup>18</sup> facilmente calculáveis para os primeiros valores de  $l$ . Da regra de soma de três Harmônicos Esféricos temos que  $C_{l,m} \neq 0$  apenas para  $l = 0, 2, 4$  ou  $6$  e  $|m| \leq 3$ .<sup>17</sup> É fácil ver que  $C_{l,0} = 1$  e que  $C_{l,-m} = C_{l,m}$ . Essas propriedades são herdadas pelos coeficientes  $B_{l,m}$  (nestes  $|m| \leq 5/2$ ), implicando que  $B_{0,m} = 1$  e  $B_{l,-m} = B_{l,m}$ . Os valores de interesse para os coeficientes  $C_l^m$  e  $B_{lm}$  são encontrados na Tabela (1) abaixo, onde vemos que todos os coeficientes  $B_{6,m}$  são nulos, o que acarreta em significativa economia de cálculo, uma vez que não há necessidade de se calcular as extensas integrais  $I_{l,l'}(R)$  para  $l$  e/ou  $l'$  iguais a 6.

**Tabela 1:** Coeficientes  $B_{l,m}$  (esquerda) necessários em (29). E coeficientes  $C_{l,m}$  (direita).

m/l	0	2	4	6
1/2	1	8/35	22/231	0
3/2	1	4/70	-1/7	0
5/2	1	-2/7	1/21	0

m/l	0	2	4	6
0	1	4/15	6/33	100/429
1	1	1/5	1/33	-75/429
2	1	0	-7/33	30/429
3	1	-1/3	3/33	-5/429

Fonte: Elaborada pelo autor (esquerda). SLATER<sup>18</sup> (direita).

Algumas propriedades algébricas, obtidas por nós, para os coeficientes  $B_{lm}$  são mostradas a seguir:

$$2 \sum_{m=1/2}^{5/2} B_{lm} = 7\delta_{l,0} - C_l^0 + (1 - \delta_{l,0}) (7\delta_{l,0} + C_l^0) \quad , \quad (39)$$

$$\sum_{l=0}^6 (2l + 1) B_{lm} = 7\alpha_m^2 \delta_{m+1/2,0} + 7\beta_m^2 \delta_{m-1/2,0} \quad . \quad (40)$$

A primeira propriedade é consequência direta do Teorema da Soma de Harmônicos Esféricos, enquanto a segunda é consequência da ortogonalidade dos Polinômios de Legendre. De (40) asseguramos que os únicos coeficientes  $G(m, m')$ , mostrados em (38), diferentes de zero são aqueles com  $m = m' = \pm 1/2$ .

## Apêndice B: As Integrais $I_{l,l'}(k_F R)$

As integrais definidas em (32), até onde conhecemos, sempre foram calculadas no limite assintótico  $R \rightarrow \infty$ . Utilizando métodos de Análise Complexa e Computacionais, nós resolvemos todas de forma exata, e analítica, para qualquer separação iônica  $R$ . Denotando  $r \equiv k_F R$  e  $Si(r)$  a função seno integral, temos, a menos de um fator multiplicativo  $\pi/16$ ,

$$I_{00} = 2r \cos 2r - \sin 2r$$

$$I_{02} = -12r - 2r \cos 2r + 7 \sin 2r - 12[Si(2r) - 2Si(r)]$$

$$I_{04} = 40r + 2r \cos 2r - 21 \sin 2r + 180[Si(2r) - 2Si(r)] + \frac{420}{r}(1 - \cos r) + \frac{210}{r^2}(\sin 2r - 2 \sin r)$$

$$I_{20} = 12r - 2r \cos 2r + 7 \sin 2r - 12Si(2r)$$

$$I_{22} = 2r \cos 2r - 13 \sin 2r - 12[Si(2r) - Si(r)] + \frac{36}{r}(\cos r - \cos 2r) - \frac{18}{r^2}(2 \sin r - \sin 2r)$$

$$I_{24} = -28r - 2r \cos 2r + 27 \sin 2r - 9[8Si(2r) - 15Si(r)] + \frac{15}{r}(8 \cos 2r + 13 \cos r)$$

$$+ \frac{15}{r^2}(\sin r - 32 \sin 2r) + \frac{630}{r^3}(\cos r - \cos 2r) + \frac{315}{r^4}(\sin 2r - 2 \sin r)$$

$$I_{40} = -40r + 2r \cos 2r - 21 \sin 2r + 180Si(2r) - \frac{420}{r} + \frac{210}{r^2} \sin 2r$$

$$I_{42} = 28r - 2r \cos 2r + 27 \sin 2r - 9[8Si(2r) - Si(r)] + \frac{15}{r}(8 \cos 2r - \cos r)$$

$$+ \frac{15}{r^2}(15 \sin r - 32 \sin 2r) + \frac{630}{r^3}(\cos r - \cos 2r) + \frac{315}{r^4}(\sin 2r - 2 \sin r)$$

$$I_{44} = 2r \cos 2r - 41 \sin 2r - 40[Si(2r) - Si(r)] - \frac{20}{r}(20 \cos 2r + \cos r)$$

$$+ \frac{20}{r^2}(29 \sin r + 101 \sin 2r) + \frac{50}{r^3}(14 \cos r + 133 \cos 2r) + \frac{75}{r^4}(56 \sin r - 175 \sin 2r)$$

$$+ \frac{14.700}{r^5}(\cos r - \cos 2r) + \frac{7.350}{r^6}(\sin 2r - 2 \sin r)$$